Ueber

Oxazole und Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

MAX LEVY

aus Berlin.

Uster-Zürich.

Druck von A. Diggelmann.

1889.

Ueber

Oxazole und Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

MAX LEVY

aus Berlin.

Uster-Zürich

Druck von A. Diggelmann

1889.

Seinen theuern Eltern

in dankbarer Verehrung

zugeeignet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0148

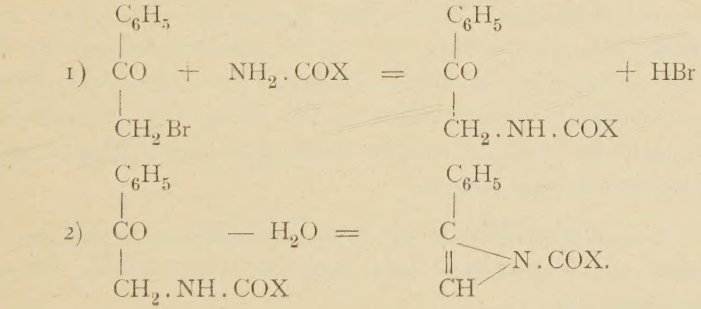
Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. V. Merz meinen besten Dank für das freundliche Interesse und die anregende Förderung, welche derselbe mir im Verlaufe dieser Untersuchung zu Theil werden liess, auszusprechen.

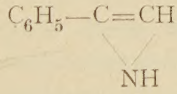
Ueber Oxazole und Derivate.

Vor einigen Jahren theilte O. F. Blümlein die Resultate einer kleinen Untersuchung mit, die er hier ausgeführt hatte.

Er liess Säureamide auf Bromacetophenon einwirken, wobei die Reaction im Sinne folgender Gleichungen verlaufen soll:



Der Versuch wurde also in der Absicht angestellt, auf diesem Wege zu Derivaten des noch unbekannten Isoindols:



zu gelangen.

So erhielt denn Blümlein bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf Acetamid, Formamid und Benzamid 3 Körper, anscheinend in vollkommener Reinheit, die er mehrfach analysirte. Es gelang ihm aber nicht, hierbei Resultate zu erzielen, die mit den theoretisch berechneten Werten bis auf die gewöhnlichen Fehlergrenzen übereinstimmten, vielmehr namentlich in Bezug auf Kohlenstoff von diesen um 2—$2\frac{1}{2}$ p. Ct. abwichen.

Eine aus diesen Zahlen berechnete Formel von etwa dem dreifachen Molekulargewicht stand jedoch in direktem Widerspruch zu einer Dampfdichtebestimmung, die mit der einfachen Formel des Produktes aus Acetamid und Acetophenonbromid, der sog. «Acetamidbase» $C_{10}H_9NO$, übereinstimmte. Ausserdem hatte Blümlein konstatirt, dass die dargestellten Basen sich über glühendem Natronkalk verflüchtigen, ohne Zersetzung zu erleiden. Diese Thatsache lässt sich aber nun mit Körpern, die wirklich die oben erwähnte Constitution besässen, kaum vereinbaren.

Da diese Differenzen einer Aufklärung bedurften, so habe ich mich auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz mit einer eingehenderen Untersuchung dieser Substanzen beschäftigt und in erster Linie die Molekularformel derselben festgestellt. Wie schon jetzt erwähnt sein möge, erhielt ich bei der Elementaranalyse der drei Basen im Gegensatz zu früher erzielten Werten, Resultate, die auf die einfachen Condensationsderivate der Formel C_6H_9NOX hinlänglich stimmten und ihre weitere Bestätigung durch einige Dampfdichtebestimmungen fanden.

Das Molekulargewicht der Condensationsprodukte war also bestimmt und ich wendete mich jetzt der Untersuchung auf ihre Constitution zu.

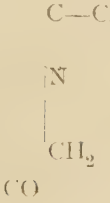
Bei dieser ergab sich, dass sich nicht nur glühender Zinkstaub, sondern auch Natronkalk und Aetzkalk, ebenso wie PCl_5 und alkoholisches Kali gegen die Basen, insbesonders gegen die «Acetamidbase» absolut indifferent verhielten; diese und noch andere Versuche, welche alle späterhin ausführlich beschrieben sind, erhoben die Muthmassung, dass die Körper nicht Derivate eines Isoindols seien, zur Gewissheit.

Es möge hier gleich bemerkt sein, dass ich mich zur Constitutionsuntersuchung fast ausschliesslich der «Acetamidbase» bedient habe, da dieselbe sowohl ihrer Leichterhältlichkeit, als auch ihrer Eigenschaften halber die geeignetste war; ich werde desshalb einfach nur von ihr sprechen.

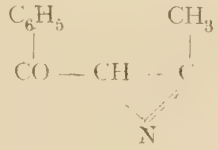
Berücksichtigt man die Bildung der »Acetamidbase» aus Bromacetophenon und Acetamid, ferner ihre Unlöslichkeit in Lauge, dass also kaum Sauerstoff in phenolartiger Bindung vorhanden sein kann, so sind unter Absehen von einem indolartigen Körper, welche Annahme als erledigt zu betrachten ist, namentlich folgende 3 Formeln in Erwägung zu ziehen:

$$C_{10}H_9NO =$$

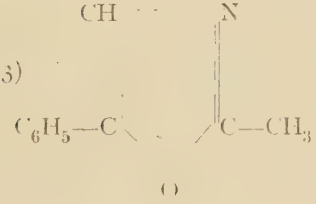
1)



2)



3)

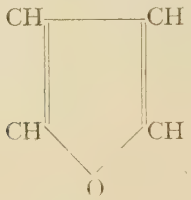


Besonderes Gewicht haben folgende Thatsachen:

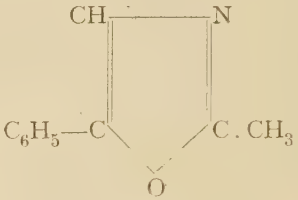
Die Acetamidbase und ihr leicht erhältliches Mononitroderivat liefern bei geeigneter Oxydation sehr viel Benzoësäure — beziehungsweise Paranitrobenzoësäure — dadurch kommt die Formel 1 eines vom Isochinolin derivirenden Körpers, welcher eine zweibasische Säure liefern müsste, ganz ausser Betracht. Ein nach Formel 2 constituirtes Produkt würde zweifellos mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und besonders mit Chlorphosphor reagiren, was gleichfalls nicht zutrifft. Hiernach muss ein nach Ausdruck 3 geformter Körper entstanden sein.

Die sog. Acetamidbase erscheint als Furfuran mit Stickstoff an Stelle eines Ringkohlenstoffatoms und sie kann nach der kürz-

lich von Hantzsch[1]) befürworteten gefälligen Nomenclatur als *meso*-Methylphenyloxazol benannt werden.



Furfuran



Methylphenyloxazol

Die Bildung eines solchen erklärt sich unschwer auf Grund ähnlicher bekannter Vorgänge. Zunächst entsteht aus Bromacetophenon und Acetamid wahrscheinlich Phenacylacetamid:

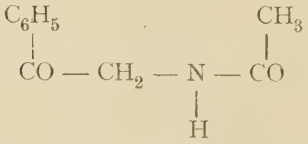
$$C_6H_5 . CO . CH_2Br + H . NH . CO . CH_3 = C_6H_5 . CO . CH_2 — NH . CO . CH_3 + HBr$$

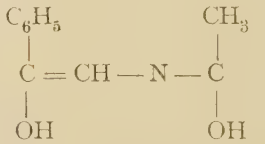
analog der Bildung von Hippursäure aus Benzamid und Chloressigsäure oder des Benzylacetamids aus Chlorbenzyl und Acetamid:

1) $C_6H_5 . CO . NH_2 + Cl . CH_2 . COOH = C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . CO_2H + HCl$

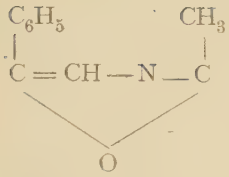
2) $C_2H_3O . NH_2 + Cl . CH_2 . C_6H_5 = C_2H_3O . NH . CH_2 . C_6H_5 + HCl$

Aus dem Phenacylacetamid bildet sich durch Umlagerung eine isomere Dioxysubstanz, welche Wasser abspaltet und in das erwähnte Oxazol übergeht. Zu wohl ausreichender Illustration des eben Gesagten führe ich die Formeln des hypothetischen Phenacylacetamids, der hypothetischen Dioxyverbindung, sowie des Methylphenyloxazols neben einander auf.

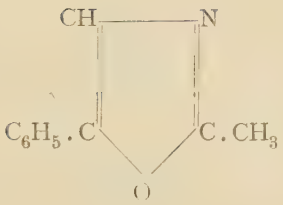




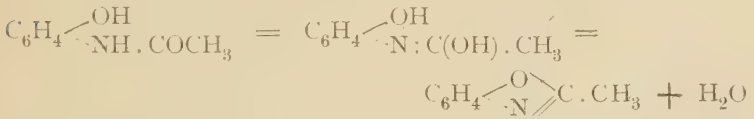
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XX, 3118.



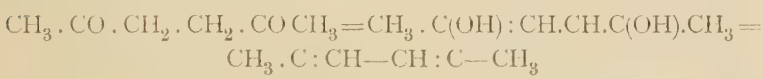
oder



Die Annahme einer solchen Entstehungsweise hat durchaus nichts gezwungenes, wenn man sich erinnert, dass eine ganze Anzahl von Reactionen nur unter der Voraussetzung derart vorhergehender Umlagerung ihre Erklärung finden, wie z. B. die Bildung des Aethenylamidophenols aus Acetamidophenol:

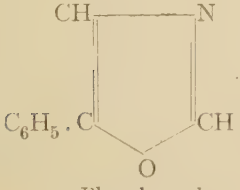


oder auch die von Knorr und Paal aufgefundene Regel betreffs der Wasserabspaltung der γ-Ketone unter Bildung von Furfuranderivaten:

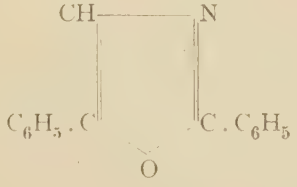


O

Ganz ebenso, wie die Bildung des Methylphenyloxazols wird auch diejenige der Formamid- und Benzamidbase, d. h. des Phenyloxazols und des Diphenyloxazols zu erklären sein. Structurformeln dieser Körper:



Phenyloxazol.



Diphenyloxazol.

In folgendem theile ich nunmehr die von mir erzielten empirischen Versuchsergebnisse mit.

meso-Methylphenyloxazol

$C_{10}H_9NO$.

Nach den Angaben Blümleins schmilzt man die theoretischen Mengen Bromacetophenon und Acetamid zusammen; zahlreiche von mir angestellte Versuche lassen es indessen wünschenswert erscheinen, zur Verbesserung der Ausbeute die doppelte theoretisch verlangte Gewichtsmenge frisch destillirten Acetamids anzuwenden.

Das schon bei niedriger Temperatur schmelzende Gemenge wird im Kolben unter Luftkühlung auf 130° etwa eine Stunde erhitzt. Hat die Flüssigkeit diesen Wärmegrad erreicht, so tritt stets und bald eine sich rasch vermehrende Ausscheidung von Ammoniumbromid ein, welche durch oftmaliges Umschütteln beschleunigt wird. Das Substanzgemisch färbt sich hierbei braun bis gelbbraun. Man lässt erkalten und treibt aus dem erstarrten Reactionsprodukt die neue Base mit Wasserdampf über. Im Destillat und Kühlerrohr scheidet sie sich in Form farbloser Oeltröpfchen ab, die jedoch schnell zu einer weissen, nadligen und aromatisch riechenden Masse erstarren. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier, fractionirte Destillation und Umkrystallisiren aus wenig Alkohol wird die Base ohne erhebliche Verluste vollkommen gereinigt. Die Ausbeute an Substanz beträgt bei richtiger Leitung der Operationen regelmässig 75 pCt. der Theorie, doch scheint es nicht empfehlenswert zu sein mit grösseren Mengen Bromacetophenon zu operiren, da die Ausbeuten dann gewöhnlich schlechter ausfallen, der Grund hierfür ist mir unbekannt geblieben. In Arbeit wurden gewöhnlich 10—20 gr. genommen.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,2320 gr. Substanz gaben
0,6456 gr. Kohlensäure = 0,1760 gr. Kohlenstoff,
0,1304 gr. Wasser = 0,0144 gr. Wasserstoff.

II. 0,2147 gr. Substanz gaben
0,5036 gr. Kohlensäure = 0,1619 gr. Kohlenstoff,
0,1107 gr. Wasser = 0,0133 gr. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	
C_{10}	= 120	— 75,47	75,89	75,41	pCt.
H_9	= 9	— 5,67	6,25	6,20	„
N	= 14	— 8,80	—	—	
O	= 16	— 10,06	—	—	
	159	— 100,00			

Die Analyse hat also im Unterschied zu früheren, von Blümlein erhaltenen Werten, Zahlen geliefert, welche auf einen Körper der Formel $C_{10}H_9NO$ hinlänglich stimmen.

Eine weitere Bestätigung findet dieses Resultat durch das Ergebniss einiger Dampfdichtebestimmungen:

Berechnet	Gefunden		[1]
	I.	II.	III.
D = 5,50	5,5	5,45	5,31

Methylphenyloxazol bildet im Zustande völliger Reinheit lange farblose Nadeln von angenehmem Geruch, die sich aber bei einigem Stehen gelb färben. Es ist in kaltem Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Wasser dagegen unlöslich. Sein Schmerzpunkt liegt bei 45°, während es bei 241—242° unzersetzt destillirt. Mit Wasserdampf ist die Base leicht flüchtig. Ihre Salze werden beim Kochen mit Wasser oder auf Zusatz von Alkali zersetzt, die Basicität ist also gering. Auch ist das Methylphenyloxazol im Allgemeinen ziemlich indifferenter Natur, welche Eigenschaft ihre Erklärung in seiner Constitution finden dürfte.

[1]) I und II sind schon von *Blümlein* ermittelt worden.

Salzsaures Salz $C_{10}H_9NO.HCl$.

Schüttelt man die in Benzol gelöste Base mit conc. Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz in kleinen Nädelchen aus.

Gleiche Nadeln entstehen auch beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Benzollösung der Base in reichlicher Menge; bei etwas längerem Durchleiten lösen sich die Krystalle wieder unter Abscheidung eines schweren, stark rauchenden Oeles, welches nicht weiter untersucht wurde. Das filtrirte und über Aetzkalk und Paraffin getrocknete Salz krystallisirt in schönen Nadeln und wird selbst in saurer Lösung durch heisses Wasser gespalten.

0,1341 gr. Substanz gaben
0,0070 gr. Chlorsilber = 0,0024 gr. Chlor.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO.HCl$	Gefunden
Chlor	35,5 — 18,12	18,18 pCt.

Platindoppelsalz $(C_{10}H_9NO.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Das Platindoppelsalz fällt beim Vermischen der in wenig Salzsäure gelösten Base mit wässerigem Platinchlorid in dichten gelben Flocken aus. Abfiltrirt, mit HCl haltigem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet bildet es feine orangefarbene Nädelchen, die bei 130—140° unter vorhergehender Zersetzung schmelzen.

Platinbestimmung.

I. 0.2346 gr. Substanz gaben 0,0597 gr. Platin.
II. 0,2162 gr. „ „ 0,0546 gr. „
III. 0,2145 gr. „ „ 0,0545 gr. „

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
Platin	194,5 — 25,47	25,45	25,25	25,41 pCt.

Schwefelsaures Salz $(C_{10}H_9NO)_2H_2SO_4$.

Löst man Methylphenyloxazol in heisser verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten eine dichte weisse Krystall-

masse ab. Dieselbe wird auf unglasirtem Porzellan von anhängender Säure befreit und schliesslich bei 100° getrocknet.

0,2370 gr. Substanz gaben 0,1261 gr. $BaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden
Schwefel	7,60	7,31 pCt.

Das Salz ist in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich, zersetzt sich aber beim Contakt mit kaltem Wasser in seine Componenten. Es krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Blättchen.

Pikrat $C_{10}H_9NO.C_6H_2.(NO_2)_3OH$.

Beim Versetzen vermischter alkoholischer Lösungen von Base und Pikrinsäure mit Wasser bis zur bleibenden Trübung schiessen nach Erwärmen bis zur klaren Lösung lange Nadeln aus, welche die obige Verbindung darstellen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Alkohol unter Beibehaltung der gleichen Fällungsmethode wird sie rein und von constantem Schmelzpunkt erhalten.

0,2539 gr. Substanz gaben
0,4263 gr. Kohlensäure = 0,1260 gr. Kohlenstoff,
0,0807 gr. Wasser = 0,0089 gr. Wasserstoff.

	Berechnet für		Gefunden
C_{16}	— 192 —	49,45	49,65 pCt.
H_{12}	— 12 —	3,09	3,51 „
N_4	— 56 —	14,43	— „
O_8	— 128 —	27,83	— „
	388	100,00	

Das pikrinsaure Salz krystallisirt in schönen citronengelben Nadeln, die bei 133—134° schmelzen. Es ist ausser in Weingeist, Aether, Benzol auch in viel Wasser und Ammoniak löslich.

Dass im Methylphenyloxazol der Benzolkern im Molekül und der übrige Molekularrest nur durch einfache Bindung verknüpft sind, ergiebt sich aus der

Oxydation der Base.

Es wurde 1 gr. Substanz in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit 1,6 gr. $KMnO_4$ in 600 ccm. Wasser allmählich versetzt. Die Oxydation ging rasch vor sich. Nachdem totale Entfärbung eingetreten war, wurde das Mangan mit Natronlauge abgeschieden, filtrirt, das Filtrat stark eingeengt, dann mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Aether hinterliess beim Verdunsten in ziemlich reichlicher Menge eine ölige, bald krystallinisch erstarrte, sauer reagirende Substanz, welche ich mit Wasserdampf überdestillirt, dann wie üblich wieder gesondert und schliesslich sublimirt habe. Ich erhielt hierbei verflachte, glänzende Nadeln, welche nach ihrem Schmelzpunkt zu 120°, ihrem Husten erregenden Dampf und überhaupt allen Eigenschaften Benzoësäure sein mussten. Das Analysenergebniss brachte die erwartete Bestätigung.

0,1046 gr. Substanz gaben
0,2659 gr. Kohlensäure = 0,0725 gr. Kohlenstoff.
0,0496 g. Wasser = 0,0055 gr. Wasserstoff.

	Berechnet für		Gefunden
C_7 =	84 —	68,85	69,32 p.Ct.
H_6 =	6 —	4,92	5,26 „
O_2 =	32 —	26,23	— „
	122	100	

m-Methyl-para-Nitrophenyloxazol.[1])

Concentrirte Salpetersäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Methylphenyloxazol ein. Die Base wurde nach und nach zu rauchender Salpetersäure gesetzt; sie löste sich in dieser beim Umschütteln mit Braunfärbung und geringer Erwärmung. Auf Zusatz von viel Wasser schieden sich gelbe voluminöse Flocken aus. Der durch Waschen gereinigte und dann aus Alkohol umkrystallisirte Niederschlag bildet lange, hellgelb gefärbte Nadeln,

[1]) Siehe Oxydation des Methylphenyloxazol.

welche bei 156—157° schmelzen. Die Elementaranalyse stimmte auf die mononitrirte Base $C_{10}H_8N_2O_3$.

0,1344 gr. Substanz gaben
0,2895 gr. Kohlensäure = 0,0790 gr. Kohlenstoff,
0,0525 gr. Wasser = 0,0059 gr. Wasserstoff.
0,1317 gr. Substanz gaben
17 ccm. Stickstoff bei 17° und 719 mm. Br.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	= 120 —	58,82	58,77 pCt.
H_8	= 8 —	3,92	4,33 „
N_2	= 28 —	13,72	13,66 „
O_3	= 48 —	23,54	—
	204	100,00	

Oxydation des Nitroderivates.

Bei geeigneter Oxydation der muthmasslich im Benzolkern nitrirten Base liess sich eine Nitrobenzoësäure erwarten, womit dann auch die relative Stellung der Nitrogruppe im Kern bestimmt war. 3 gr. der Nitroverbindung wurden in derselben Weise oxydirt, wie vordem die Base selbst, doch ist zu bemerken, dass der eigentliche Oxydationsprocess wegen der Unlöslichkeit des Methylnitrophenyloxazols in verdünnten Säuren erst nach längerem, etwa 5—6-stündigem Stehen vollkommen beendigt ist. Ich erhielt eine auch in heissem Wasser nicht leicht lösliche Säure, welche in langen, farblosen Nadeln sublimirte und den Schmelzpunkt 237° zeigte. Paranitrobenzoësäure soll bei 240° schmelzen (Schmelzp. der isomeren Ortho- und Metanitrobenzoësäure bei 147 und 142°).

Dass sich diese Säure gebildet hatte, bestätigte die Analyse des in Wasser wenig löslichen und vor der Flamme leicht verpuffenden Silbersalzes, welch' letztere Eigenschaft für die Salze der para-Nitrobenzoësäure ziemlich charakteristisch ist. Die Silberbestimmung wurde derart ausgeführt, dass das gepulverte Salz mit vielem gut ausgeglühten Sand allmählig bis zur Rothglut erhitzt wurde; eine Verpuffung trat nicht ein.

0,1319 gr. Substanz gaben 0,0540 gr. Silber.

	Berechnet für $C_7H_4AgNO_4$	Gefunden
Silber	41,22	40,94 pCt.

Das Methylnitrophenyloxazol gehört also, wie schon bei diesem erwähnt, den Paraverbindungen an.

Hier gelegentlich einige Worte über das

Methylparaamidophenyloxazol.

Zinnsalz und Salzsäure reduziren das Nitroderivat leicht.

Ich habe das krystallisirt ausgeschiedene Zinndoppelsalz der Amidobase mit Zink vom Zinn befreit und dann mit viel überschüssiger Lauge versetzt. Die ausgefallene Base wurde mit Anwendung von Aether isolirt und dann aus Alkohol und zuletzt aus warmem Wasser wiederholt umkrystallisirt.

So gereinigt bildet sie bis zolllange, glasglänzende Nadeln, vom Schmelzpunkt 114—115°. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether, schwer in den kalten Lösungsmitteln. Ich erhielt bei ihrer Analyse auf die erwartete Formel stimmende Zahlen.

0,2043 gr. Substanz gaben
0,5184 gr. Kohlensäure = 0,1413 gr. Kohlenstoff,
0,1130 gr. Wasser = 0,0125 gr. Wasserstoff.

	Berechnet			Gefunden
C_{10} —	120	68,96	—	69,16 pCt.
H_{10} —	10	5,74	—	6,12 „
N_2 —	28	16,09	—	— „
O —	16	9,21	—	— „
	174	100,00		

Das Amidoderivat lässt sich übrigens in salzsaurer Lösung nach üblichem Verfahren leicht diazotiren und es entsteht bei Einwirkung des Diazosalzes auf Dimethylanilin ein gelbrother Körper der Formel $C_{18}H_{18}N_4O$.

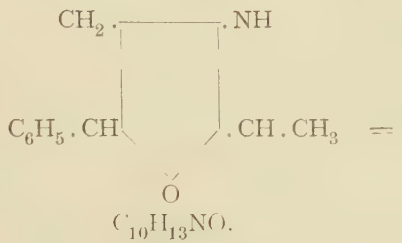
0,1312 gr. Substanz gaben
0,3418 gr. Kohlensäure = 0,0132 gr. Kohlenstoff,
0,0781 gr. Wasser = 0,0086 gr. Wasserstoff.

	Berechnet für		Gefunden
C_{18}	— 216 —	70,60	71,03 pCt.
H_{18}	— 18 —	5,88	6,50 „
N_4	— 56 —	18,30	— „
O	— 16 —	5,22	— „
	306	100,00	

Der Amidoazokörper löst sich in Säuren mit prachtvoll violetter, ausserordentlich intensiver Farbe. In neutraler Lösung sind die Salze nicht beständig.

β-Naphtol und Resorcin geben mit dem Diazosalz ebenfalls Farbstoffe und zwar das erstere einen purpurrothen, das zweite einen orangefarbenen, die beide mit Säuren rothe, mit Alkali gelbe Färbungen liefern.

Tetrahydromethylphenyloxazol.



$C_{10}H_{13}NO$.

Wie ich fand, wirkt Zinkstaub auf eine Lösung der Base in heissem Eisessig oder Natriumamalgam auf ihre Lösung in kochendem Weingeist so gut wie nicht ein. Ebensowenig bewährte sich die neuerdings von Bamberger angegebene Methode, der zufolge man den Aethylalkohol durch Amylalkohol ersetzt. Schliesslich kehrte ich wieder zu dem von mir ursprünglich in Anwendung gebrachten Verfahren — Einwirkung von met. Natrium auf die in heissem Alkohol gelöste Base — zurück, nachdem ich das Reinigungsverfahren entsprechend modificirt hatte. Ursprünglich von der Vor-

aussetzung ausgehend, dass das sich bildende Hydroprodukt in saurer Lösung nicht flüchtig sein würde, hatte ich es stets in einer auf dieser Annahme beruhenden Weise zu isoliren versucht. Wie sich jedoch späterhin zeigte, besitzt der Körper kaum basische Eigenschaften und wurden desshalb, da er auch ziemlich leicht flüchtig ist, immer bedeutende Verluste an Substanzen erlitten. Ich setzte zu der in kochendem Alkohol gelösten Base nach und nach bis fünfmal soviel metallisches Natrium als für die Erzeugung eines Tetrahydrürs theoretisch verlangt wird. Die ursprünglich farblose Flüssigkeit färbte sich intensiv gelb. Die beim Erkalten durch auskrystallisirtes Natriumalkoholat fast erstarrte Lösung habe ich zur Zersetzung desselben mit vielem Wasser vermischt und nach erfolgter Lösung ausgeäthert.

Der Aether und von ihm aufgenommener Weingeist liessen beim vorsichtigen Abdunsten ein gelbes öliges Liquidum zurück, welches wiederholt fractionirt wurde. Ich erhielt ein zwischen 248—251° siedendes farbloses Oel.

I. 0,1213 gr. Substanz gaben
0,3279 gr. Kohlensäure = 0,0894 gr. Kohlenstoff,
0,0847 gr. Wasser = 0,0094 gr. Wasserstoff.

II. 0,1330 gr. Substanz gaben
0,3607 gr. Kohlensäure = 0,0983 gr. Kohlenstoff,
0,0926 gr. Wasser = 0,0103 gr. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{10}	120	73,62	73,70	73,80
H_{13}	13	7,65	7,83	7,74
N	14	9,81	—	—
O	16	12,02		—
	163	100,00		

Das Tetrahydrür ist in Alkohol, Aether, auch in Säuren löslich, wird aber durch Wasser aus allen Lösungen leicht ausgefällt. An der Luft wird es gelb und dickflüssig. Es erstarrt nicht bei — 16°; die Ausbeute beträgt 35—40 pCt. der Theorie.

Benzoyltetrahydromethylphenyloxazol.

$C_{10}H_{12}(C_7H_5O)NO$.

Während Benzoylchlorid auf Methylphenyloxazol nicht einwirkt, entwickelt es mit dem Tetrahydroderivat, wie zu erwarten stand, reichlich Salzsäure. Doch daneben erhielt ich bei wiederholten Versuchen nur Harze, deren weitere Reinigung eine sehr umständliche war. Bei Behandlung derselben mit kaltem Aether schieden sich gelblich weisse Flocken aus, während die harzigen Stoffe gelöst wurden. Operirt man mit der wieder abgedunsteten Lösung in der gleichen Weise, so werden ebenfalls einige Flocken erhalten und so fort. Diese wurden nun vereinigt und stellten umkrystallisirt einigermassen weisse Substanz dar, doch war die Ausbeute eine ganz minime.

Bessere Resultate brachte die Anwendung von Benzoësäureanhydrid. Ich erhitzte 1 gr. der Hydroverbindung mit ca. 1,5 gr. Benzoësäureanhydrid etwa 3 Stunden auf 120—130° im Oelbade. Das hellgelbe, krystallinisch erstarrte Reactionsprodukt habe ich, um noch unverändertes Säureanhydrid zu beseitigen, etwa eine halbe Stunde mit warmer Sodalösung behandelt und dann aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Es schieden sich gelbbraun gefärbte, concentrisch gruppirte Nadeln aus, die nach dreimaligem Umkrystallisiren aus dem gleichen Lösungsmittel eine fast rein weisse Farbe annahmen. Die Analyse entsprach der erwarteten Formel $C_{17}H_{17}NO_2$.

0,1179 gr. Substanz gaben
0,3295 gr. Kohlensäure = 0,0900 gr. Kohlenstoff,
0,0663 gr. Wasser = 0,0073 gr. Wasserstoff,

	Berechnet		Gefunden
C_{17}	204	76,40	76,33 p.Ct.
H_{17}	17	6,33	6,19 „
N	14	5,29	— „
O_2	32	11,98	— „
	267	100,00	

Die Benzoylverbindung krystallisirt in kleinen, weissen asbestartig aussehenden Nädelchen, die in kaltem Alkohol nur wenig, in

heissem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 140° und scheint unzersetzt destillirbar zu sein.

Methylphenyloxazol und concent. Jodwasserstoffsäure.

Diese Körper wirken beim Erhitzen sehr energisch auf einander ein.

Ich arbeitete nach den Angaben Gräbe's über die Reduction von Ketonen mit Jodwasserstoffsäure[1]).

Je 5 gr. der Base wurden mit 9 gr. Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und 1,8 gr. rothem Phosphor im Rohr etwa 12 Stunden auf 210° erhitzt, das heisst bis zum vollständigen Verschwinden des Phosphors. Druck im Versuchsrohr natürlich bedeutend. Der rothbraune breiige Inhalt wurde in einen Kolben übergefüllt und nach Zusatz von Wasser und überschüssiger Lauge mit Dampf destillirt. Es ging nicht gerade reichlich ein auf Wasser schwimmendes gelbes Oel über. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach Verdunsten des Aethers fractionirt. Das Thermometer stieg rasch bis 270°; es ging dann die Hauptmenge zwischen dieser Temperatur und 280° über. Dieselbe besteht nach Analysenergebniss aus einem Kohlenwasserstoff der Formel $C_{16}H_{18}$.

I. 0,1316 gr. Substanz gaben
0,4417 gr. Kohlensäure = 0,1204 gr. Kohlenstoff,
0,1120 gr. Wasser = 0,0122 gr. Wasserstoff.

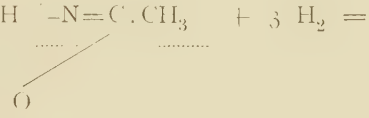
II. 0,1615 gr. Substanz gaben
0,5417 gr. Kohlensäure = 0,1477 gr. Kohlenstoff,
0,1335 gr. Wasser = 0,0148 gr. Wasserstoff.

	Berechnet			Gefunden		
				I.	II.	
C_{16}	192	91,43		91,48	91,45	pCt.
H_{18}	18	8,57		9,23	9,18	„
	210	100,00				

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. VII, 1623.

Einige Dampfdichtebestimmungen im Phenantrendampf (335°) ergaben kein scharfes Resultat, da das Oel sich bei dem plötzlichen Uebergang in die hohe Temperatur zu zersetzen scheint.

Der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ bildet ein fast farbloses, später gelbes, nur schwach riechendes Oel. Seiner Siedepunktsverhältnisse ist schon gedacht worden. Mit Wasserdampf destillirt er nur langsam. Er erstarrt noch nicht bei — 15°. Concentrirte Salpetersäure führt den Kohlenwasserstoff in einen festen krystallinischen Nitrokörper über. — Nach diesen wesentlichsten Eigenschaften scheint die Verbindung $C_{16}H_{18}$ identisch zu sein mit einem Kohlenwasserstoff, welches Gräbe aus Acetophenon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor dargestellt hat und für den er die obige Formel annimmt. Nicht unwahrscheinlich entsteht aus dem Methylphenyloxazol zunächst Acetophenon und aus diesem die Verbindung $C_{16}H_{18}$:



I. $C_6H_5—CO—CH_3 + CH_3.CH_2.NH_2$.

II. $2C_6H_5.CO.CH_3 + 3H_2 = C_6H_5.(CH_2)_4.C_6H_5 + 2H_2O$.

Wie aus der Reactionsgleichung ersichtlich, wird auch ein primäres Amin, vermuthlich Aethylamin, gebildet. Der wässerige Theil vom Destillat des rohen Kohlenwasserstoffs mit Dampf hinterlässt nämlich auf dem Wasserbade, bei vorausgegangenem Zusatz von Salzsäure, etwas salzartige Substanz, welche die Carbylaminreaction ausgesprochen gibt. Zu einlässlicher Untersuchung reichte die Menge nicht aus.

Versuche über die Einwirkung von glühendem Zinkstaub und Natronkalk auf Methylphenyloxazol.

Eingangs erwähnte ich schon, dass Blümlein die sog. Acetamidbase über Natronkalk destillirte, ohne eine Abspaltung zu erreichen,

Da dieser Versuch mit ziemlicher Gewissheit darüber Aufschluss geben musste, ob die Acetamidbase überhaupt als Acetylderivat zu betrachten sei, so habe ich denselben einige Male wiederholt. Ich destillirte die Substanz über eine etwa 75 cm. lange Schicht glühenden Natronkalk und erhielt ein rothbraunes Oel, welches nach längerem Verweilen in einer Kältemischung fast vollkommen erstarrte. Die Krystallmasse wurde abgepresst, aus Alkohol umkrystallisirt und erwies sich durch all' ihre Eigenschaften als vollkommen unverändertes Ausgangsmaterial. Der Versuch lieferte also ein negatives Resultat. Weiterhin habe ich die Base sowohl im Wasserstoffstrom, als für sich über glühenden Zinkstaub geleitet. Das ölige Destillat siedete der grossen Hauptmenge nach beim Kochpunkte des Ausgangsmaterials (241—242°), erstarrte hintendrein auch unschwer und war offenbar diese Substanz. Nur die allererste, unerhebliche Fraction enthielt ausserdem einen fremden Körper, der nach Pyrrol roch und sich zu einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn wie dieses verhielt.

Da also diese Versuche zur Abspaltung einer eventuell vorhandenen Acetylgruppe erfolglos geblieben waren, so prüfte ich das

Verhalten von alkoholischer Lauge zur Base.

Achtstündiges Erhitzen von Methylphenyloxazol mit einem bedeutenden Ueberschuss an alkoholischem Kali unter Rückfluss lieferte nur unangegriffene Substanz; ich erhitzte nun bis 12 Stunden im geschlossenen Rohr auf 200°, aber auch bei dieser Temperatur stellte sich noch keine Reaction ein.

Concentrirte Salzsäure verursachte bei demselben Wärmegrad vollständige Verharzung.

Chlorirungsversuche.

Erhitzt man Methylphenyloxazol mit Phosphorpentachlorid, so tritt selbst bei mehrstündiger Operationsdauer keine wahrnehmbare Reaction ein. Gleich indifferent verhält sich der Körper zu einem Gemisch von Phosphorpentachlorid mit Oxychlorid. Auch hier

wurde etwa 8 Stunden auf 120° erhitzt. Die Masse wurde in allen Fällen nach dem Erkalten mit Wasser zersetzt, das sich stets ausscheidende grüne Oel, nachdem alkalisch gemacht war, abgehoben und fractionirt destillirt. Es siedete immer fast vollständig bei 238—241° und erwies sich in allen Eigenschaften als unveränderte Substanz.

Prüfung auf Ketonsauerstoff.

Durch die bis jetzt erwähnten Constitutionsversuche war als erwiesen anzusehen, dass die sog. Acetamidbase weder ein Isoindolderivat, noch ein Isochinolin sei. Auch sprachen dieselben theilweise gegen die unter II aufgeführte Formel. Bekanntlich hat man aber für Ketongruppen die sehr charakteristische Acetoximprobe, ich prüfte desshalb das Verhalten der Base gegen Hydroxylamin. Die in Alkohol gelöste Substanz wurde mit salzs. Hydroxylamin und der berechneten Menge Kali ca. 2 Stunden zum Rückflusssieden gebracht. Aus der concentrirten und erkalteten Lösung schieden sich feine Nadeln aus, die Methylphenyloxazol waren.

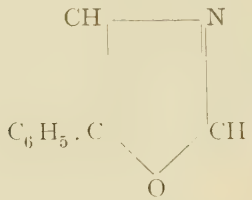
Auch mit Phenylhydrazin veränderte sich die Base nicht, weder bei Wasserbadtemperatur, noch beim Erhitzen auf 180°.

Es sei übrigens an dieser Stelle noch erwähnt, dass das Methylphenyloxazol mit Brom in Chloroformlösung unter Ausscheidung eines bromirten Produktes reagirt. Dasselbe lieferte jedoch bei der Analyse Zahlen, die auf keine Formel passten.

Mit Jodmethyl scheint beim Erhitzen auf 210° eine tiefergreifende Reaction einzutreten. Der sich dabei bildende Körper, der aus Wasser in vierkantigen Nadeln krystallisirt, scheint allen seinen Eigenschaften zufolge eine Ammoniumverbindung zu sein, für die jedoch keine Formel gefunden werden konnte.

Die im vorstehenden beschriebenen Versuche sind im wesentlichen behufs Feststellung der Constitution der sog. Acetamidbase (Methylphenyloxazol) unternommen worden; da dieselbe nun, wie in der Einleitung erörtert, als Oxazol sicher gestellt ist, so wende ich mich der sog. Benzamid- und Formamidbase, resp. dem Diphenyloxazol und Phenyloxazol zu.

Phenyloxazol.



Bei Darstellung des Methylphenyloxazols hatte die Verwendung eines bedeutenden Ueberschusses an Acetamid eine erheblich bessere und regelmässige Ausbeute gebracht, ich arbeitete desshalb zur Erzielung des Phenyloxazols mit ähnlichen relativen Mengen.

Ich erhitzte zunächst 1 gr. Bromacetophenon mit 2 gr. Formamid auf 130—140° unter Rückfluss im Oelbade. Nach etwa einer Stunde trat plötzlich Reaction, beziehungsweise Ausscheidung von Bromammonium ein. Ich erhielt aus dem Produkt nach der unten erwähnten Methode die gewünschte Base. Bei späteren, mit grösseren Quantitäten ausgeführten Versuchen unter anscheinend durchaus analogen Verhältnissen unterblieb jede Einwirkung, auch erhöhte Wärmezufuhr hatte keinen Erfolg. Zwar liess sich die Reaction in einigen Fällen durch eine Spur zur Schmelze gesetztes Acetamid einleiten, aber keineswegs immer. Schliesslich wurde gefunden, dass merkwürdigerweise das Mischungsverhältniss des Bromacetophenons und Formamids auf deren Reactionsvermögen einen Einfluss haben muss. Nimmt man nämlich gleiche Gewichtsmengen der beiden Körper und erhitzt auf 130—140°, so stellt sich, wenigstens nach Massgabe durch bisherige Erfahrung, stets und bald die Bildung von Bromammonium ein.

Die Reactionsmasse wird ebenso wie diejenige des Acetamids mit Wasserdampf behandelt; es geht ein schwach gelb gefärbtes Oel über, welches gesondert und fractionirt wird. Bei 220—222° destillirt die Hauptmenge als farbloses Oel, welches bei nochmaliger Destillation unschwer ein constant siedendes Präparat lieferte.

0,1904 gr. Substanz gaben
0,5209 gr. Kohlensäure = 0,1420 gr. Kohlenstoff,
0,0939 gr. Wasser = 0,0104 gr. Wasserstoff.

Berechnet		Erhalten
C_9 — 108 —	74,48	74,56 pCt.
H_7 — 7 —	4,83	5,45 „
N — 14 —	9,65	— „
O — 16 —	11,04	— „

Phenyloxazol bildet ein farbloses, dickes, eigenthümlich riechendes Oel, welches sich nach einiger Zeit gelb färbt. Es destillirt unverändert bei 220—222° und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. In Wasser fast unlöslich, wird es von Alkohol, Aether, Benzol etc. leicht aufgenommen. Auch dieser Körper besitzt nur schwach basische Eigenschaften, so wird er aus saurer Lösung durch Wasser leicht ausgeschieden. In einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz erstarrt das Oel zu einer langnadligen Krystallmasse, die erst bei + 6° zu schmelzen beginnt.

Die Ausbeute an Substanz beträgt ca. 35 pCt. der Theorie.

Eine im Naphtalindampf ausgeführte Dampfdichtebestimmung lieferte ein richtiges Resultat.

Berechnet für C_9H_7NO	Gefunden
Dampfdichte 5,02	5,02

Salzsaures Salz $C_9H_7NO.HCl$.

Fügt man zu Phenyloxazol Salzsäure, so entsteht sofort ein festes salzsaures Salz. Durch Trocknen auf unglasirtem Porzellan

und über Aetzkalk von überschüssiger Salzsäure befreit, bildet dasselbe eine weisse blättrig-krystallinische Masse. Es schmilzt bei ca. 80°, ist in Alkohol und Aether leicht löslich und verhält sich im Ganzen ebenso, wie das salzsaure Salz des Methylphenyloxazol.

0,1909 gr. Substanz gaben
0,1550 gr. Chlorsilber = 0,0383 gr. Chlor.

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_7NO \cdot HCl$	
Chlor 19,56	20,09 pCt.

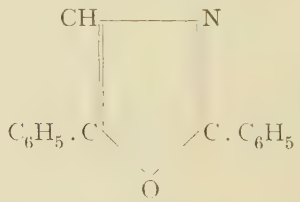
Platindoppelsalz $(C_9H_7NO \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$

Dasselbe scheidet sich aus einer salzsäurehaltigen Lösung der Base in wenig Alkohol auf Zusatz von conc. wässrigem Platinchlorid in feinen gelben Nadeln ab. Durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure wird es gereinigt, dann getrocknet. Es gleicht in seinen Eigenschaften dem Platindoppelsalz des Methylphenyloxazols.

0,1727 gr. Substanz gaben
0,0453 gr. Platin

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_7NO \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$	
Platin 26,44	26,23 pCt.

Diphenyloxazol.



Bromacetophenon und Benzamid reagiren beim Zusammenschmelzen ganz ebenso, wie jenes und das Acetamid. Man erhitzt ein Gemenge beider Substanzen im Gewichtsverhältniss von 1 Theil

Bromacetophenon zu 2 Theilen Bromamid auf 140—150°. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse kann entweder (nach Blümlein) durch Ueberführung in ihr salzsaures Salz gereinigt werden oder aber einfacher derart, dass man wiederholt mit Wasser auskocht. Hierdurch wird das gebildete Bromammonium und unveränderte Benzamid entfernt. (Das letztere kann nach einmaligem Umkrystallisiren immer wieder verarbeitet werden). Die rückständige Base wird bei 110° gut getrocknet und der fract. Destillation unterworfen. Die bis 260—270° übergehenden Theile sind dunkel und erstarren nur theilweise, von 270—330° destillirt ein heller Körper, welcher hauptsächlich aus Benzamid besteht, die von 332—345° übergehende Fraction ist schwach gelb gefärbt und wird einer mehrmaligen Fractionirung unterworfen. Ich erhielt so einen fast weissen Körper, den ich zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisirte.

0,1195 gr. Substanz gaben
0,3567 gr. Kohlensäure = 0,0872 gr. Kohlenstoff,
0,0574 gr. Wasser = 0,0063 gr. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_{15} — 180 —	81,44		81,42 pCt.
H_{11} — 11	4,88		5,27 „
N — 14	6,34		— „
O — 16	7,24		— „
221	100,00		

Diphenyloxazol krystallisirt aus Alkohol in farblosen, das Licht stark brechenden Prismen, deren Ecken abgerundet sind. An der Luft färbt es sich gelb. Es schmilzt bei 102—103°, destillirt unzersetzt bei 338—340° und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Warmer Alkohol, Aether, Benzol lösen den Körper leicht. Er besitzt in ausgeprägtem Maasse die Eigenschaften einer Base.

Salzsaures Salz $C_{15}H_{11}NO.HCl$.

In warmer Salzsäure gelöstes Diphenyloxazol scheidet beim Erkalten das Salz in feinen, weissen verfilzten Nädelchen aus. Dasselbe wurde wie üblich getrocknet.

0,1428 gr. Substanz gaben
0,0783 gr. Chlorsilber = 0,0193 gr. Silber.

Berechnet für $C_{15}H_{11}NO.HCl$		Gefunden
Chlor	13.78	13,51 pCt.

Auch heisses Wasser wirkt auf dieses, wie die übrigen Salze des Diphenyloxazols nur langsam zersetzend ein.

An Derivaten wurde dargestellt das

Mononitrodiphenyloxazol $C_9H_6NO.C_6H_4.NO_2$

Erhalten durch Auflösen der Base in conc. Salpetersäure. Auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich die Nitroverbindung in dunkelgelben voluminösen Flocken aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol wurde dieselbe gereinigt.

0,1076 gr. Substanz gaben
0,2684 gr. Kohlensäure = 0,0732 gr. Kohlenstoff,
0,0403 gr. Wasser = 0,0044 gr. Wasserstoff.
0,1676 gr. Substanz gaben
16 ccm. N bei 13° C, 714 mm. B°.

Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{15}	—180—67,67	68,02	— pCt.
H_{10}	— 10 — 3,76	4,08	— „
N_2	— 28—10,53	—	10,85 „
O_3	— 48—18,04	—	— „
	266		

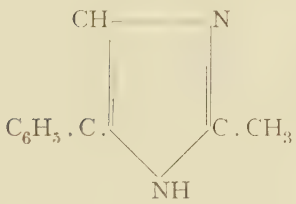
Wie also aus der Analyse hervorgeht, ist nur eine Nitrogruppe eingetreten. Lässt man aber die Salpetersäure längere Zeit einwirken, so scheinen sich, nach dem erhöhten Schmelzpunkt zu schliessen, nebenbei auch weiter nitrirte Verbindungen zu bilden.

Nitrodiphenyloxazol krystallisirt in feinen, blassgelben, büschelig gruppirten Nädelchen vom Schmelzpunkt 171—172°. In heissem

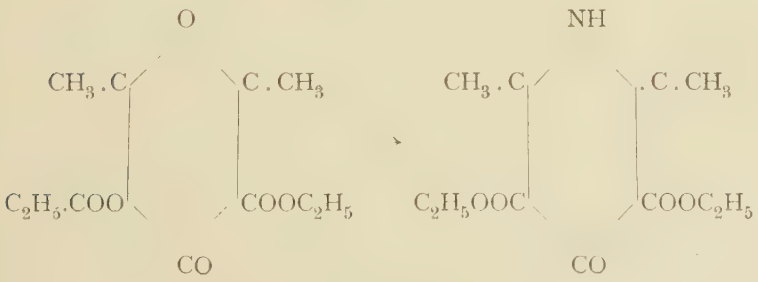
Alkohol und Benzol löst es sich sehr leicht; aus selbst conc. Säuren wird es durch Wasser unverändert ausgeschieden. Ich habe die Verbindung auch zu reduziren versucht, doch war die Ausbeute an Amidosubstanz aus 5 gr. nicht zu einer Analyse hinreichend.

Methylphenyldimidazol.

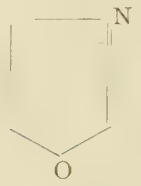
(Phenylglyoxaläthylin)



Bekanntlich ist es häufig gelungen, den Sauerstoff eines 6-gliedrigen Ringes durch Einwirkung von Ammoniak gegen die Imidgruppe auszutauschen; ich erinnere hier nur an die von Conrad und Guthzeit ausgeführte Umwandlung des Dimethylpyrondicarbonsäureesters mit Ammoniak in Lutidondicarbonsäureester:



Trotzdem nun ähnliche Versuche an Körpern mit Ringen zu 5 Gliedere öfters, aber resultatlos ausgeführt worden sind[1]), so bemühte ich mich dennoch, den Sauerstoff des Methylphenyloxazols durch die Imidgruppe zu ersetzen.



Derartige Imidokörper, welche nach ihrer Constitution zu den Oxazolen in demselben Verhältniss stehen, wie das Pyrrol zum Furfuran, sind von Hantzsch als Imidazole bezeichnet worden[2]). Nicht unerwähnt bleibe übrigens, dass solche Imidazole schon seit geraumer Zeit unter dem Namen der Glyoxaline bekannt und, wie durch ihre Namenclatur angedeutet ist, aus Glyoxal und Derivaten desselben durch Einwirkung von Ammoniak dargestellt sind.

Ich erhitzte zunächst Methylphenyloxazol mit einem bedeutenden Ueberschuss an conc. wässrigem Ammoniak bis 24 Stunden auf 210—220°, doch ohne wesentlichen Erfolg. In der Hauptmenge war die Substanz noch unverändert und nur ein kleiner Theil schien angegriffen, was durch den erhöhten Schmelzpunkt einzelner Krystallisationsfractionen constatirt werden konnte. Nunmehr verwendete ich conc. alkoholisches Ammoniak in starkem Ueberschuss, in welchem die Substanz leicht löslich ist. Auch hier trat nur schwierig Reaction ein, da selbst nach 16-stündigem Erhitzen auf 180° keine namentliche Umwandlung nachzuweisen war. Erhitzt man hingegen ungefähr die gleiche Zeit auf 220—230°, so findet durchgreifende Reaction im oben angedeuteten Sinne statt.

Mehrfachen Versuchen zufolge empfiehlt es sich, das Produkt wie folgt zu reinigen, da der selbst schon ziemlich reine Körper

[1]) Hantzsch, Ber. XIX, 2400: Einwirkung von PS_5 und NH_3 auf complicirtere Furfuranderivate.

[2]) Ber. XX, 3118.

in ausgesprochenem Maasse die Neigung besitzt, sich harzig abzuscheiden.

Nach dem Abdunsten der alkoholischen Lösung der Substanz hinterbleibt eine rothgelbe, syrupartige Masse. Diese wird mit kaltem Aether stark zerrührt; bald scheiden sich dann reichlich weisse Flocken ab, während schmierige Theile gelöst bleiben. Man kocht nun 1—2 mal mit wenig Aether auf, lässt erkalten, filtrirt und wäscht mit Aether nach. Die zurückbleibende Masse wird getrocknet und dann in Salzsäure eingetragen, in der sie sich unter lebhafter Erwärmung löst. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz in langen Nadeln aus, welche getrocknet, aus wenig Wasser umkrystallisirt und mit Sodalösung zersetzt werden. Die im ersten Moment ölige, jedoch gleich erstarrende Base wird mit kaltem Wasser gewaschen, in sehr wenig Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur Trübung versetzt und wiederum bis zur klaren Lösung erwärmt. Lässt man erkalten, so krystallisirt die völlig reine Verbindung aus.

I. 0,2014 gr. Substanz gaben
0,5584 gr. Kohlensäure = 0,1523 gr. Kohlenstoff,
0,1182 gr. Wasser = 0,0131 gr. Wasserstoff.

II. 0,1618 gr. Substanz gaben
26,5 ccm. Stickstoff bei 21° C und 723 mm Bo.

III. 0,2262 gr. Substanz gaben
37 ccm. Stickstoff bei 24° C und 723 mm Bo.

	Berechnet		
Kohlenstoff	120	75,95	pCt.
Wasserstoff	10	6,33	,,
Stickstoff	28	17,72	,,
	158	100,00	

	Gefunden			
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	75,62	—	—	pCt.
Wasserstoff	6,50	—	—	,,
Stickstoff	—	17,71	17,92	,,

Methylphenylimidazol bildet lange, ganz weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 158—159°, löst sich sehr leicht in starkem Alkohol und in Benzol und scheidet sich beim raschen Verdunsten dieser Lösungsmittel harzig bis krystallinisch ab. Von Aether und kaltem Wasser wird es schwer, von heissem Wasser etwas leichter gelöst. Mit Wasserdämpfen ist es langsam flüchtig, dagegen für sich nicht unzersetzt destillirbar, insofern ein kohliger Rückstand bleibt. Das Imidazol scheint eine relativ starke Base zu sein, seine Salze lassen sich aus Wasser unverändert krystallisiren.

Salzsaures Salz $C_{10}H_9N \cdot NH \cdot HCl$.

Aus einer conc. Lösung der Base in Salzsäure scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz völlig weiss aus. Dasselbe bildet lange weisse Nadeln und schmilzt bei ca. 242° nach schon früher begonnener Zersetzung.

0,1841 gr. Substanz gaben
0,1378 gr. Chlorsilber = 0,0342 gr. Silber.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	18,25	18,48 pCt.

Platindoppelsalz $(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$.

Vermischt man eine conc. wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so scheiden sich massenhaft kleine Krystalle aus, die in Wasser gelöst werden. Beim Abdunsten krystallisirt das Doppelsalz in grossen, hellgelben flachen Prismen, die bei 210—212° unter Zersetzung schmelzen.

0,2210 gr. Substanz gaben 0,0568 gr. Platin.

	Berechnet	Gefunden
Platin	25,53	25,52

Wie aus der Arbeit von Wyss[1]) und späterhin aus denen von Wallach und von Radziszewsky hervorgeht, scheint das Glyoxalin

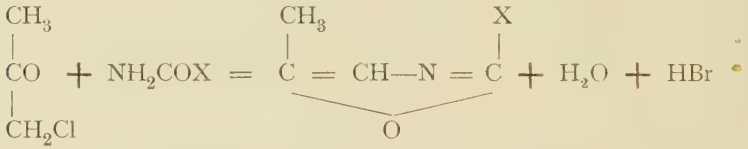
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. X, 1367.

und seine Derivate nicht befähigt zu sein, Acetyl- und Benzoylderivate bilden zu können. Auch mir ist es nicht gelungen, derartige Körper herzustellen, da Essigsäureanhydrid auf das Methylphenylimidazol (Phenylglyoxaläthylin) ohne Einwirkung zu sein scheint, während Benzoësäureanhydrid ein zähes, anfangs gelbes Produkt lieferte, welches nicht krystallisirt und in Folge dessen nicht gereinigt werden konnte.

II

Ueber die Einwirkung der Säureamide auf Chloraceton.

Schon bei Beginn der oben beschriebenen Untersuchung hatte ich die Beobachtung gemacht, dass Chloraceton auf Säureamide einwirke. Da nun die Acetamidbase u. s. w. als furfuranartige Körper und nach der von Hantzsch für derartige Substanzen gegebenen Nomenclatur als Oxazole bezeichnet wurden, so war zu erwarten, dass die aus Chloraceton eventuell entstehenden Körper eine jenen analoge Constitution aufweisen würden.



Ich habe desshalb einige Versuche ausgeführt, die jedoch theilweise fehlschlugen.

Chloraceton und Acetamid.

Erhitzt man 1 Theil Chloraceton mit 2 Theilen Acetamid zum schwachen Sieden, so tritt bald und stets eine sich rasch vermehrende Ausscheidung von Chlorammonium ein, während die Flüssigkeit schwarz und beim Erkalten zähe wird. Nach etwa $1\,^1/_2$ Stunden wurde das noch warme und dünnflüssige Produkt zur Entfernung des Salmiaks durch ein Leinwandfilter direkt in einen Fractionskolben gesaugt und destillirt. Ich erhielt ein zwischen 90—180^0 übergehendes farbloses Oel. Aus diesem wurden durch oftmaliges Fractioniren einige Destillate gesondert, die nicht weiter

zu trennen waren, da ihre Siedepunkte allmählig ineinander übergingen. Die erste Fraction bis 130° hatte einen intensiv stechenden Geruch, der augenscheinlich von beigemengtem Chloraceton herrührte. Die übrigen Destillate, farblose, später röthliche Oele wurden mehrfach der Analyse unterworfen, welche zeigte, dass keines derselben ein nur annähernd einheitliches Produkt bildete. Ich erhielt bei mehrfach wiederholten Verbrennungen viel weniger Kohlenstoff, als die Theorie für den erwarteten Körper der Formel C_5H_7NO verlangt, während der Wasserstoff erträglich stimmte.

Auch habe ich die Fractionen in anderer Weise zu reinigen versucht, so durch Destillation im Dampfstrom, doch resultatlos.

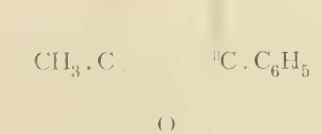
Ebensowenig ist es mir gelungen, ein verwendbares Salz darzustellen.

Chloraceton und Formamid.

Chloraceton mit Formamid, im Gewichtsverhältniss von 1 : 2 ca. 2 Stunden auf 170° erhitzt, treten unter Ausscheidung von viel Salmiak in Reaction.

Es entsteht eine schwarze harzige Masse, deren Reinigung nicht gelang.

meso-Phenylmethyloxazol.



Phenylmethyloxazol habe ich durch Erhitzen von 1 Mol. Chloraceton mit 2 Mol. Benzamid dargestellt.

Die beiden Substanzen werden auch hier über freier Flamme zum gelinden Sieden erhitzt; die Reaction ist nach etwa 2 Stunden beendigt, was ebenfalls durch reichliche Ausscheidung von Chlor-

ammonium gekennzeichnet ist. Die Reactionsmasse wird mit Wasserdampf behandelt, es destillirt ziemlich rasch in nicht gerade grosser Menge ein schweres gelbes Oel über, welchem etwas Benzamid anhängt. Im Destillationsgefäss bleibt ein zäher dunkler Rückstand. Das Oel wird mit Aether aufgenommen, getrocknet und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels fractionirt destillirt. Nach 2—3-maliger Destillation erhält man eine in der Hauptmenge bei 238—241° siedende Flüssigkeit, welche die reine Substanz darstellt.

0,1532 gr. Substanz gaben
0,4210 gr. Kohlensäure = 0,1147 gr. Kohlenstoff,
0,0853 gr. Wasser = 0,0094 gr. Wasserstoff.

	Berechnet für		Gefunden
C_{10}	120	75,47	74,95 pCt.
H_9	9	5,67	6,17 „
N	14	8,80	— „
O	16	10,06	— „
	159	100,00	

Phenylmethyloxazol ist ein farbloses, bald gelb werdendes Oel von schwachem Geruche. Es siedet, wie erwähnt, bei 238—241°, ist mit Wasserdampf flüchtig und erstarrt noch nicht bei — 16°. Wie zu erwarten stand, reagirt es schwach alkalisch; auch wird es von Säuren klar gelöst, fällt jedoch auf Zusatz von viel Wasser wieder aus. Seine Salze sind mit Ausnahme des Platinsalzes wenig beständig.

Platindoppelsalz $(C_{10}H_9NO \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$.

Dasselbe wurde erhalten durch Zusatz von wässerigem Platinchlorid zu in Salzsäure gelöster Base. Sogleich schieden sich hellgelbe feine Nädelchen ab, die aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt und über Aetzkalk getrocknet wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 170°.

0,1835 gr. Substanz gaben
0,0497 gr. Platin.

	Berechnet	Gefunden
Platin	25,44	25,42 pCt.

Das Doppelsalz krystallisirt, wie aus der Platinbestimmung hervorgeht, mit 2 Molek. Wasser, der Gewichtsverlust bei 120° brachte die erwartete Bestätigung.

0,1632 gr. Substanz gaben 0,0083 gr. Wasser.

Berechnet für 2 Mol. aq.	Gefunden
4,75	5,05 pCt.

Da die Analyse der Base selbst keine scharfen Zahlen geliefert hatte, so wurde das krystallwasserfreie Platinsalz gleichfalls verbrannt.

0,1836 gr. Substanz gaben
0,2230 gr. Kohlensäure = 0,0608 gr. Kohlenstoff
0,0441 gr. Wasser = 0,0049 gr. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_{20}	240	33,01	33,12 pCt.
H_{20}	20	2,74	2,66 ,,
N_2	28	3,85	— ,,
O_2	32	4,40	— ,,
Cl_6	213	29,29	— ,,
Pt	194	26,71	— ,,
	727	100,00	

Zusammenfassung.

Bromacetophenon wirkt auf die Säureamide unter Bildung von öligen, resp. krystallisirten Basen ein. Die Constitution der entstehenden Körper war aus den Reactionsgleichungen nicht ohne weiteres ersichtlich und musste erst aus ihrem Verhalten gegen die verschiedensten Reagentien festgestellt werden.

Es konnte sich gebildet haben:

a) Ein Isochinolin;
b) Ein Isoindolderivat;
c) Ein ketonartiger Körper;
d) Ein Oxazol.

Durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Acetamid entsteht ein krystallisirter basischer Körper, der bei 45^0 schmilzt und unzersetzt bei $241—242^0$ destillirt. Seine Salze sind gut krystallisirt; zu erwähnen sind das salzsaure und pikrinsaure Salz.

Oxydirt bildet die Base reichlich Benzoësäure, ebenso gibt ihr Mononitroderivat Paranitrobenzoësäure; mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin tritt keine Reaction ein, Destillation über glühenden Natronkalk, resp. Zinkstaub liefert Ausgangsmaterial, ebenso ist Phosphorpentachlorid ohne Einwirkung.

Hieraus geht hervor, dass die Base nur ein Oxazolderivat sein kann und zwar **meso-Methylphenyloxazol** $C_{10}H_9NO$, dem entsprechend sind die aus Bromacetophenon mit Benzamid und

Formamid entstehenden Körper als Diphenyloxazol resp. Phenyloxazol aufzufassen.

Das aus Methylphenyloxazol mit Salpetersäure gebildete **Paranitroderivat** $C_{10}H_8NO.NO_2$ bildet lange, hellgelbe Nadeln, die bei 156—157° schmelzen; durch Reduction entsteht das farblose **Methylparaamidophenyloxazol** (Schmelzpunkt 114—115°), dessen Diazosalz mit Dimethylanilin, β-Naphtol etc. rothe bis gelbrothe Farbstoffe liefert.

Tetrahydromethylphenyloxazol $C_{10}H_{13}NO$ — gebildet aus dem Oxazol mit nasc. Wasserstoff ist ein bei 248—251° siedendes farbloses Oel, welches im Gegensatz zur freien Base mit Benzoësäureanhydrid reagirt. Es entsteht die Benzoylverbindung $C_{10}H_{12}(C_7H_5O)NO$. Weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 140°.

Ein Kohlenwasserstoff der Formel $C_{16}H_{18}$ entsteht beim Erhitzen der Base mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor, derselbe ist ein bei etwa 280° siedendes Oel. Nebenbei wird ein primäres Amin gebildet.

Ohne Einwirkung auf meso-Methylphenyloxazol ist alkoholische Lauge. Conc. Salzsäure verursacht bei 200° Verharzung, während dieselbe Säure in starker Verdünnung bei 100° eine Umwandlung hervorzurufen scheint. Es entsteht ein weisser krystallinischer Körper, der sich auf Zusatz von Alkali roth färbt.

Phenyloxazol C_9H_7NO, dargestellt aus Bromacetophenon und Formamid bildet ein farbloses, zwischen 220—222° siedendes Oel und ist mit Wasserdampf flüchtig. Besitzt basische Eigenschaften.

Diphenyloxazol $C_{15}H_{11}NO$, bereitet aus Bromacetophenon und Benzamid, krystallisirt in farblosen Prismen. Es schmilzt bei 102—103° und destillirt bei 338—340°. Mit Salpetersäure entsteht die bei 171—172° schmelzende Nitroverbindung, die sehr schwer reduzirbar ist.

Ammoniak reagirt auf meso-Methylphenyloxazol bei 220—230° ein, es entsteht das **meso-Methylphenylimidazol** $C_{10}H_{10}N_2$, ein bei 158—159° schmelzender Körper von ausgeprägt basischen Eigenschaften. Das salzsaure Salz und das Platinsalz sind gut krystallisirte Verbindungen. Essigsäure- und Benzoësäureanhydrid sind auf das Imidazol ohne Einwirkung.

Chloraceton reagirt mit den Säureamiden ebenso wie Bromacetophenon; die mit Acetamid und Formamid entstehenden Produkte konnten indess nicht gereinigt werden, während bei der Einwirkung von Benzamid auf Chloraceton **meso-Phenylmethyloxazol** $C_{10}H_9NO$ erhalten wurde. Dasselbe ist dem meso-Methylphenyloxazol isomer, bildet aber eine Flüssigkeit. Die Siedepunkte beider stimmen wiederum überein:

meso-Phenylmethyloxazol Siedepunkt 238—241°
meso-Methylphenyloxazol Siedepunkt 241—242°.

Das Phenylmethyloxazol besitzt ebenfalls schwach basische Eigenschaften. Sein Platindoppelsalz schmilzt bei 170°.